

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-301734

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/17

10/02

// A 6 1 K 6/033

C 0 3 C 3/17

10/02

A 6 1 K 6/033

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-120556

(22) 出願日

平成8年(1996)5月15日

(71) 出願人

000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者

藤峰 哲

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者

白井 寛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者

大崎 康子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人

弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸カルシウム系ガラスおよび結晶化ガラス

(57) 【要約】

【課題】機械的強度および化学的耐久性に優れ、十分な審美性を有する結晶化ガラス歯科修復材料を得る。

【解決手段】 $(CaO + SrO) / P_2O_5$  のモル比が0.81~0.86であり、かつ、厚さ $t$  (mm) の板における、 $\beta_{OH}$ で表される水酸基に起因する吸光度が0.5~4 mm<sup>-1</sup>であるリン酸カルシウム系ガラス。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リンの酸化物を $P_2O_5$ 換算で64～70重量%、カルシウムの酸化物を $CaO$ 換算で13～20重量%、ストロンチウムの酸化物を $SrO$ 換算で7～13重量%、アルミニウムまたはセリウムの酸化物の少なくとも一つを $Al_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ に換算して合計3～15重量%含有し、 $(CaO+SrO)/P_2O_5$ のモル比が0.81～0.86である組成を有し、かつ、厚さ $t$ （単位：mm）の板における、波長 $2.5\mu m$ の赤外光の透過率を $A$ 、波長 $3.33\mu m$ の赤外光の透過率を $B$ とするととき $\beta_{OH} = -\ln(B/A)/t$ で表される水酸基に起因する吸光度が $0.5 \sim 4 mm^{-1}$ であるリン酸カルシウム系ガラス。

【請求項2】 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Fe$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Ti$ 、 $Ru$ の金属単体または化合物から選ばれる1種以上を金属元素換算で0.001～3重量%含有する請求項1のリン酸カルシウム系ガラス。

【請求項3】請求項1または2のリン酸カルシウム系ガラスを結晶化してなる結晶化ガラス。

【請求項4】請求項1または2のリン酸カルシウム系ガラスを熔融し、鑄造成形した後、結晶化処理して結晶化ガラスを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リン酸カルシウム系ガラス、特に結晶化することにより歯科材料として好適に使用できるリン酸カルシウム系ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】結晶化ガラス材料中でもリン酸カルシウム系結晶化ガラスは、優れた成形性を有し、かつ機械的強度が高く天然歯に類似した外観を付与できるため、歯科材料としての応用が知られている。歯科材料用リン酸カルシウム系結晶化ガラスについては、特開昭61-72652などに開示されている。また、ガラス中の水酸基に起因する赤外線吸収については特開昭63-252942に記載されている。ストロンチウムを含有するリン酸カルシウム系結晶化ガラスについては特開昭63-252941、特開昭63-260839、特開平4-104919に開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】歯科材料は、口の中で繰り返し荷重を受けながら、長期間にわたり機械的機能および審美的機能を保持する必要がある。したがって、さらに機械的強度や審美性、耐久性が良好な材料が望まれている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、リンの酸化物を $P_2O_5$ 換算で64～70重量%、カルシウムの酸化物を $CaO$ 換算で13～20重量%、ストロンチウムの酸化物を $SrO$ 換算で7～13重量%、アルミニウムま

2

たはセリウムの酸化物の少なくとも一つを $Al_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ に換算して合計3～15重量%含有し、 $(CaO+SrO)/P_2O_5$ のモル比が0.81～0.86である組成を有し、かつ、厚さ $t$ （単位：mm）の板における、波長 $2.5\mu m$ の赤外光の透過率を $A$ 、波長 $3.33\mu m$ の赤外光の透過率を $B$ とするととき $\beta_{OH} = -\ln(B/A)/t$ で表される水酸基に起因する吸光度が $0.5 \sim 4 mm^{-1}$ であるリン酸カルシウム系ガラスを提供する。

【0005】本発明のリン酸カルシウム系ガラスは、加熱処理により内部に結晶が析出し、特に歯科修復材料として好適な結晶化ガラスが得られる。このガラスはそのまま結晶化させてもよく、再度熔融し鑄造成形した後で結晶化させてもよい。

【0006】本発明のリン酸カルシウム系ガラスの組成は、各酸化物を無水物に換算して重量%で表す。リンの酸化物は、 $P_2O_5$ 換算で64～70重量%である必要がある。 $P_2O_5$ が64重量%未満の場合は、結晶化時に結晶粒子間に微小なクラックが発生し、機械的強度が低い結晶化ガラスが得られるので不適当である。 $P_2O_5$ が70重量%を超える場合は、得られる結晶化ガラスの化学的耐久性が低下するので不適当である。

【0007】カルシウムの酸化物は、 $CaO$ 換算で13～20重量%である必要がある。 $CaO$ が13重量%未満の場合は、得られる結晶化ガラスの化学的耐久性が低下するので不適当である。 $CaO$ が20重量%を超える場合は、結晶化時に結晶粒子間に微小なクラックが発生し、機械的強度が低い結晶化ガラスが得られるので不適当である。

【0008】ストロンチウムの酸化物は、 $SrO$ 換算で7～13重量%である必要がある。 $SrO$ が7重量%未満の場合は、得られる結晶化ガラスの機械的強度が不十分になるので不適当である。 $SrO$ が13重量%を超える場合は、得られる結晶化ガラスの耐久性が低下するので不適当である。

【0009】アルミニウムまたはセリウムの酸化物あるいはその両方を、 $Al_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ に換算して合計3～15重量%含有している必要がある。 $Al_2O_3$ または $Ce_2O_3$ が合計で3重量%未満の場合には、得られる結晶化ガラスの化学的耐久性が不十分になるので不適当である。 $Al_2O_3$ または $Ce_2O_3$ が合計で15重量%を超える場合には、透明性の低い結晶化ガラスが得られるので不適当である。本明細書で結晶化ガラスについて「透明性」という場合、ガラスのような完全な透明体ではなく、結晶化ガラスが天然歯に近い半透明な外観を有していることをいう。

【0010】本発明のリン酸カルシウム系ガラスから得られる結晶化ガラスの特性は、 $(CaO+SrO)/P_2O_5$ のモル比に依存している。本発明のリン酸カルシウム系ガラスは、上記組成範囲内にあるだけでなく、

(CaO+SrO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.81~0.86の範囲にあることが必要である。このモル比が0.81より低い場合には、結晶化しても結晶の析出量が少なくなり、結晶化ガラスの化学的耐久性が低下するので不適當である。このモル比が0.86より高い場合には、結晶化ガラスの機械的強度が低下するために不適當である。

【0011】また、本発明のリン酸カルシウム系ガラスには、特定量の水が含まれている必要がある。ガラスの水の量は、水酸基に起因する吸光度により評価できる。すなわち、本発明では、厚さ $t$  (単位: mm) の板における、波長 $2.5\mu\text{m}$ の赤外光の透過率を $A$ 、波長 $3.33\mu\text{m}$ の赤外光の透過率を $B$ とすると $\beta_{\text{OH}} = -1/\ln(B/A)$ で表される水酸基に起因する吸光度(以下 $\beta_{\text{OH}}$ という)により評価できる。

【0012】本発明のリン酸カルシウム系ガラスでは、 $\beta_{\text{OH}}$ が $0.5 \sim 4\text{mm}^{-1}$ の範囲であることが必要である。 $\beta_{\text{OH}}$ が $0.5\text{mm}^{-1}$ 未満の場合は、ガラスの粘度が高くなるために結晶化時に起こる体積収縮によって生じる内部応力を緩和できずに結晶粒子間に微小なクラックを生じ、得られる結晶化ガラスの機械的強度が低下するので不適當である。 $\beta_{\text{OH}}$ が $4\text{mm}^{-1}$ を超える場合は、結晶化時の結晶成長速度が大きく体積収縮が急激に起こり結晶化ガラスに引け巣が生じやすく、結晶化ガラスの機械的強度が不足するので不適當である。

【0013】そしてこれらの範囲のうち、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が66.0~67.5重量%、CaOが15.0~17.0重量%、SrOが9.5~12.0重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計が5.0~10.0重量%である場合は、結晶化ガラスの透明性、機械的強度、化学的耐久性が最も効果的に向上しうるので特に好ましい。さらに、(CaO+SrO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が0.835~0.850、 $\beta_{\text{OH}}$ が $1.0 \sim 2.5\text{mm}^{-1}$ である場合は、より好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のガラスを製造するには、所定の組成になるよう、原料バッチを混合し、 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ で熔融し、冷却固化してガラスを得る。特にリン酸の原料は、実質上無水物として得られないので、原料バッチには多くの水が含まれる。加熱熔融することにより、バッチ中の水の大部分は揮散するが、一部はガラス中に残留する。水分は、熔融温度、時間、バッチの量、雰囲気などに影響を受けて変動するが、特に注意を払わない場合は $\beta_{\text{OH}}$ が $0.5 \sim 4\text{mm}^{-1}$ のガラスが得られない。

【0015】水分量の変動を抑え、所望の範囲に制御す

る方法としては、ガラス融液中に乾燥窒素ガスなどを導入してバブリングするのが好ましい。ただし、バブリングの程度が激しい場合は、水の揮散が多くなりすぎ、 $\beta_{\text{OH}}$ が $0.5\text{mm}^{-1}$ 未満になるおそれがある。バブリングによる水分量の変化は、熔融温度などの他の要因にも影響を受けるので、実際上は吸光度の測定結果を指標にして、経験的にバブリングの程度を定めるのが好ましい。

【0016】吸光度の測定は、具体的には、ガラスを約1mm厚の板状に成形し、表面を光学研磨して、赤外線分光光度計を用いて行う。上記組成のガラスでは、波長 $3.33\mu\text{m}$ に水酸基に起因する吸収ピークがあるので、そのピークの影響のない波長 $2.5\mu\text{m}$ での透過率で規格化して、 $\beta_{\text{OH}}$ を求める。

【0017】本発明のガラスは、結晶化することにより、機械的強度が高く、耐久性に優れた結晶化ガラスが得られる。また、熔融時の粘度が低く、容易に精密な鑄造成形を行うことができるので、特に歯科修復材料に適する。この鑄造成形に当たっては、従来の歯科修復用の金属材料と同様なロストワックス法で、成形できる。

【0018】具体的には、パラフィンワックスを用いて型(ワックスパターンという)を作製し、この型を埋没材と呼ばれる耐火物スラリー中に埋め込み、埋没剤を硬化させた後、加熱してワックスパターンを焼却除去する。この結果、ワックスパターンと同形状の空洞を有する埋没材硬化物が得られる。この空洞部に、ガラス熔融物を鑄造することによりワックスパターンと同じ形状の鑄造物が得られる。この鑄造物は、埋没材から取り出した後、加熱することにより結晶化する。あるいは、鑄造物は埋没材から取り出さずに結晶化した後で取り出してよい。

【0019】本発明のガラスには、他の成分を含んでもよい。具体的には、Ni、Co、Fe、Rh、Pd、Ti、Ruの金属単体または化合物から選ばれる1種以上を金属元素換算で0.001~3重量%含有することにより、結晶化ガラスの色調が天然歯に近いものが得られる。

【0020】

【実施例】ガラス化した際に表1の組成になるように、オルトリン酸、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、酸化アルミニウム、酸化セリウム、その他の成分として各種金属酸化物を熔融固化したときに表1の組成のガラスが400g得られるように秤量しよく混合した。表1の数値は重量部である。

【0021】

【表1】

例	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	その他
1	66.9	16.6	10.4	3.5	2.6	NiO=0.1
2	66.7	16.9	10.3	3.4	2.7	NiO=0.1, CoO=0.01
3	66.9	16.5	10.5	3.3	2.8	Ni=0.08, Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.02, CoO=0.01
4	66.4	16.5	10.4	3.7	3.0	TiO <sub>2</sub> =0.05, NiO=0.1
5	66.0	16.5	10.8	3.3	3.4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.1, Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.01
6	67.0	15.9	10.4	3.7	3.0	
7	65.8	16.3	11.2	3.3	3.4	
8	65.4	15.9	10.1	2.7	5.8	
9	66.5	16.5	9.9	3.5	3.6	
10	66.4	16.1	10.2	3.4	3.9	
11	67.0	16.6	10.4	3.6	2.7	NiO=0.1
12	67.0	16.7	10.4	3.6	2.8	RuO <sub>2</sub> =0.01
13	64.9	16.9	11.4	3.7	3.0	
14	65.9	17.4	10.4	3.7	2.7	NiO=0.06, Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.03
15	67.4	15.5	10.0	3.5	3.6	

【0022】この原料バッチを125℃で約1日乾燥させた後、白金るつぽに入れ、1300℃で2時間熔融した。この間、熔融開始後30分以降は乾燥窒素ガスを白金製パイプを用いて導入しバブリングによる攪拌を行った。窒素ガスの流量は、例11では100ml/秒、例12では15ml/秒、その他の例では50ml/秒であった。その後ステンレス板上に流し出して急冷し、ガラスを得た。ガラスは、厚さ約1mmの板状に成形し、 $\beta_{0H}$ を求めた。その結果を(CaO+SrO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>モル比とともに表2に示す。

【0023】

【表2】

例	(CaO+SrO)/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> モル比	$\beta_{0H}$ (mm <sup>-1</sup> )
1	0.841	1.66
2	0.852	1.45
3	0.828	2.10
4	0.843	2.87
5	0.857	0.85
6	0.813	2.47
7	0.860	2.67
8	0.827	1.60
9	0.852	3.05
10	0.824	3.45
11	0.837	0.45
12	0.844	4.11
13	0.898	2.35
14	0.885	0.66
15	0.806	1.48

40 【0024】このガラスを3分間再熔融し、ロストワックス法により作製した鋳型中に通常の歯科用金属鋳造法と同じ遠心鋳造法で2mmφ×30mmの円柱状に成形した。また、15mmφ×2mmの円盤状の成形体も別途作成した。その後鋳型の中で700℃にて8時間熱処理を行い結晶化した。

【0025】機械的強度の評価は、各組成の円柱状の棒8本ずつについて曲げ強度を測定した。また、この結晶化ガラスを80℃のイオン交換水に4週間浸漬し、その曲げ強度を測定して耐久性を評価した。外観については円盤状の結晶化ガラスについて目視により判断した。そ

の結果を表3に示す。ただし、例12については、結晶化後の取り出しの際に結晶化ガラスが割れてしまったため、曲げ強度を測定できなかった。

【0026】

【表3】

例	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		外観
	浸漬前	4週浸漬後	
1	1300	1200	薄黄色半透明
2	1000	700	薄黄灰色半透明
3	1400	1100	薄橙黄色半透明
4	1300	1300	薄黄色半透明
5	1100	1000	薄橙黄色半透明
6	1500	1300	乳白色半透明
7	1000	1000	乳白色半透明
8	1400	1200	乳白色半透明
9	1200	1100	乳白色半透明
10	1600	1300	乳白色半透明
11	1000	200	薄黄色半透明
12	—	—	薄黄色不透明
13	400	200	乳白色半透明
14	490	400	薄橙黄色半透明
15	1600	400	乳白色半透明

【0027】表3より例1～10の試料については、8

0℃温水中4週浸漬後の曲げ強度が500kg/cm<sup>2</sup>以上であった。この強度は、本発明者らの研究によれば、口腔内使用7年以上相当であるので、歯科補綴材として十分な耐久性を持つことがわかった。

【0028】例11は水分量が少なすぎる場合の比較例であり、4週浸漬後の曲げ強度の低下が著しく歯科材料として十分な耐久性がなく不適当であるといえる。例12は水分量が多すぎる例で外観も半透明性を示さず不適当であるし、結晶化時に試料に巣ができてしまうために10 鋳型中で破折してしまった。これも歯科材料として不適当な例である。

【0029】例13および14は(CaO+SrO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が高すぎる場合の比較例であり、強度は浸漬前から他の試料と比較して大きく劣り歯科材料として不適当である。例15は(CaO+SrO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のモル比が低すぎる場合の比較例であり、浸漬前の機械的強度は十分であるが4週浸漬後の強度が不十分である。

【0030】

20 【発明の効果】本発明のリン酸カルシウム系ガラスは、結晶化したときに、機械的強度および化学的耐久性に優れた結晶化ガラスを得ることができる。しかも、歯科材料に応用したときに十分な審美性を与える高い透明感を有し、かつ、精密な鋳造成形も容易である。本発明のガラスから得られる結晶化ガラスは、歯科材料、特に歯冠修復材料に好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内